



OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

BIOLOGISEN HAPENKULUTUKSEN ANALYYSIMENETELMÄN OPTIMOINTI METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESILLE

TEKIJÄ

Petra Husso

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma	
Työn tekijä Petra Husso	
Työn nimi Biologisen hapenkulutuksen analyysimenetelmän optimointi metsäteollisuuden jätevesille	
Päiväys	14.12.2017
Sivumäärä/Liitteet	27/1
Ohjaajat Merja Tolvanen, yliopettaja ja Maarit Janhunen, FM	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani Savonia-ammattikorkeakoulu Oy	
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Savonia-ammattikorkeakoululle, jonka toiminta koostuu opetus ja TKI-toiminnasta. Opinnäytetyön tavoitteena oli laatia toimiva menetelmä ympäristötekniikan laboratorioon biologisen hapenkulutuksen määrittämiseksi metsäteollisuuden jätevesille, ja selvittää analyysituloksien epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä. Toimiva menetelmä on tarkoitus ottaa tilaajan käyttöön vuoden 2018 alussa.</p> <p>Biologinen hapenkulutus (BOD) ilmoittaa happimäärän, jonka mikrobit kuluttavat hajottaessaan orgaanista ainetta hapellisissa eli aerobeissa oloissa, tietyssä ajassa ja lämpötilassa. BOD-arvoa pystytään käyttämään mm. jätevesien puhtautta sekä ympäristövaikutuksia arvioitaessa.</p> <p>Opinnäytetyön teoriaosuudessa käsitellään biologisen hapenkulutuksen erilaisia analyysimenetelmiä, metsäteollisuuden jätevesiä sekä niiden laatua. Opinnäytetyön kokeellinen osuus toteutettiin Savonia amk:n ympäristötekniikan laboratoriossa Kuopion kampuksella. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin kahden eri analyysimenetelmän soveltuvuutta metsäteollisuuden jätevesille. Koesarjoja menetelmistä suoritettiin noin viiden kuukauden ajan.</p> <p>Opinnäytetyön tuloksena kehitettiin metsäteollisuuden jätevesille soveltuva biologisen hapenkulutuksen määrittäminen menetelmä, joka perustuu standardiin SFS-EN 1899-1 (1998). Menetelmä on kuvattu yksityiskohtaisesti menetelmäohjeena, joka jää tilaajan haltuun. Opinnäytetyössä saatavia tuloksia voidaan hyödyntää ympäristötekniikan insinöörien opetuksessa, tutkimushankkeiden BOD-analyysissä sekä mahdollisesti myytävänä analyysipalveluina Savonia-ammattikorkeakoulun liiketoiminnassa.</p>	
Avainsanat Biologinen hapenkulutus, teollisuuden jätevesi	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author Petra Husso			
Title of Thesis Optimization of Biological Oxygen Demand Analytical Method for Forest Industry Wastewaters			
Date	14 December 2017	Pages/Appendices	27/1
Supervisors Ms Merja Tolvanen, Principal Lecturer, Ms Maarit Janhunen, M.Sc			
Client Organisation Savonia University of Applied Sciences Ltd.			
<p>Abstract</p> <p>This thesis was made to Savonia university of applied sciences, whose area of operation consists of education and RDI activities, which stands for research, development and innovation. The aim of the thesis was to develop a functional method for the determination of biological oxygen consumption of forest industry wastewaters and to study the factors affecting the uncertainty of the analysis result. Functioning method is introduced in early 2018.</p> <p>Biological Oxygen Demand (BOD) indicates the amount of oxygen that is consumed by the microbes in the degradation of the organic substance under the aerobic conditions at a certain time and temperature. BOD can be used, for example when assessing the purity and the environmental impacts of wastewaters.</p> <p>The theoretical part of the thesis deals with different analytical methods of wastewater biological oxygen demand, the wastewater of forest industries and its quality. The experimental part of the thesis work was carried out at Savonia's environmental technology laboratory in Kuopio campus area. The experimental part of the thesis studies the suitability of two different analytical methods for the wastewaters of forest industry. Test series of these methods were performed during a period of five months.</p> <p>The result of this thesis was the development of a method for determining the biological oxygen consumption of forest industry's waste water based on the standard SFS-EN 1899-1 (1998). The method is described in detail as a method of reference which remains to the client. The results of the thesis can be utilized in the teaching of environmental engineering students, BOD analyzes in research projects and possibly as commissioned analytical services in business operations of Savonia University of Applied Sciences.</p>			
Keywords Biological oxygen demand, industrial wastewater			

ESIPUHE

Tahdon kiittää Savonia-ammattikorkeakoulua kiinnostavasta opinnäytetyöaiheesta ja mahdollisuudesta työskennellä ympäristötekniikan osastolla. Erityisesti tahdon kiittää ohjaajaani Maarit Janhusta kaikesta avusta ja opastuksesta opinnäytetyöni aikana. Kiitokset myös koko ympäristötekniikan osastolle yhteistyöstä ja mukavasta työilmapiiristä.

Kuopiossa 14.12.2017

Petra Husso

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	6
1.1	Työn tausta ja tavoitteet	6
1.2	Lyhenteet ja määritelmät.....	6
2	METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVEDET	7
2.1	Metsäteollisuuden jäteveden koostumus.....	8
2.2	Kohdelaitos.....	9
2.3	Kohdelaitoksen jätevedenpuhdistus.....	10
2.4	Lainsäädäntö ja valtioneuvostonasetukset	11
3	JÄTEVEDEN BIOLOGINEN HAPENKULUTUS.....	13
3.1	Vaatimukset ja raja-arvot teollisuudelle	13
3.2	Vaikutukset vesistöihin	13
3.3	Puhdistusmenetelmät.....	14
4	MÄÄRITYSMENETELMÄT JA NIIDEN VALINTA	15
4.1	Manometrisen menetelmän toimintaperiaate.....	15
4.2	Elektrokemiallisen menetelmän toimintaperiaate	16
5	KOEJÄRJESTELYT	18
5.1	Pilot-laitteiston biokaasureaktori	18
5.2	Analyysimenetelmien testausmateriaali.....	19
5.3	Näytteiden käsittely	19
5.3.1	Manometrinen menetelmä	19
5.3.2	Elektrokemiallinen menetelmä.....	20
6	TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY.....	22
7	TULOSTEN HYÖDYNTÄMINEN	24
	LÄHTEET	25
	LIITTEET	27
	Liite 1. Periaatekuva UASB-reaktorista.	27

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehdään Savonia-ammattikorkeakoululle ja sen tavoitteena on laatia toimiva ja luotettava menetelmä ympäristötekniikan laboratorioon biologisen hapenkulutuksen määrittämiseen metsäteollisuuden jätevesille, ja selvittää analyysituloksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä.

Biologinen hapenkulutus (BOD) ilmoittaa happimäärän, jonka mikrobit kuluttavat hajottaessaan orgaanista ainetta hapellisissa eli aerobeissa oloissa, tietyssä ajassa ja lämpötilassa. BOD-arvoa pystytään käyttämään mm. jätevesien puhtautta sekä ympäristövaikutuksia arvioitaessa. BOD-määritykset teollisuuden jätevesistä ovat usein haastavia, sillä esimerkiksi metsäteollisuuden jätevedet ovat saastuneet mm. hartsihappoilla ja rasvahappoilla, jotka voivat aiheuttaa epävarmuustekijöitä BOD-analyysien tuloksiin ja ovat ilman käsittelyä myrkyllisiä veden eliöstölle. Myös jätevesien sisältämät metallit aiheuttavat häiriötä biologisen hapenkulutuksen määrittämisessä.

Opinnäytetyön teoriaosuudessa käsitellään metsäteollisuutta Suomessa, sen jätevesiä ja niiden laatua sekä menetelmiä joilla määritetään biologista hapenkulutusta. Opinnäytetyön kokeellinen osuus koostuu BOD-määrittämisestä Savonia-amk:n ympäristötekniikan laboratoriossa.

1.1 Työn tausta ja tavoitteet

Savonia-amk:lla on käytössä BOD-määrittämenetelmä, joka perustuu manometriseen menetelmään. Menetelmää on käytetty sekä tutkimushankkeiden analyysissä, että opiskelijatöissä. Työ sai alkunsa ympäristötekniikan laboratoriossa ilmenneestä ongelmasta biologisen hapenkulutuksen määrittämisessä sekä tulosten vertailtavuudessa ja oikeellisuudessa. Opinnäytetyössä saatavia tuloksia voidaan hyödyntää ympäristötekniikan insinöörien opetuksessa, tutkimushankkeiden BOD-analyysissä sekä mahdollisesti myytävänä analyysipalveluina Savonia-ammattikorkeakoulun liiketoiminnassa.

Biologisen hapenkulutuksen määrittämiseen on olemassa useita eri menetelmiä ja tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia eri määrittämenetelmiä, ja pyrkiä optimoimaan niitä metsäteollisuuden jätevesille. Työssä perehdytään tarkemmin manometriseen- sekä elektrokemialliseen määrittämenetelmään.

1.2 Lyhenteet ja määritelmät

AOX = Orgaaniset klooriyhdisteet

ATU = Alkylitiourea-liuos

BOD = Biologinen hapenkulutus (mg/l)

COD = Kemiallinen hapenkulutus (mg/l)

ECF menetelmä = Elementary Chlorine Free

ELY-keskus = Elinkeino- liikenne ja ympäristökeskus

UASB = Upflow Anaerobic Sludge Blanket

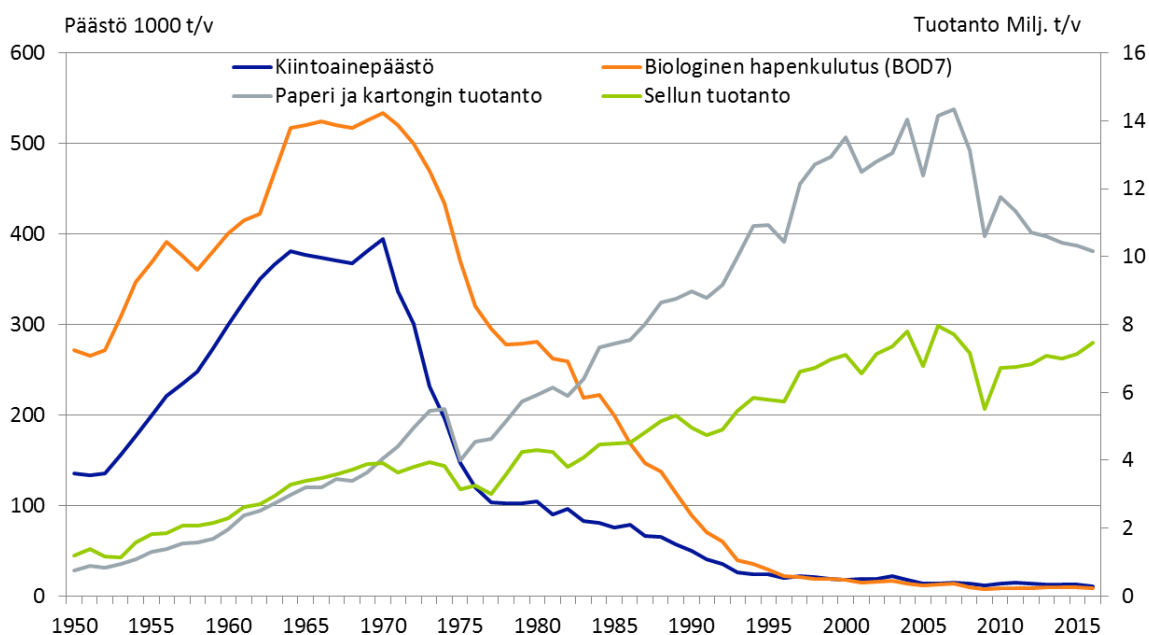
VPD = Vesipolitiikan puitteiden direktiivi (2000/60/EY)

2 METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVEDET

Metsäteollisuus on yksi suurimmista teollisuuden aloista Suomessa. Suomessa käytettiin raakapuuta vuonna 2016 yhteensä lähes 77 miljoonaa kiintokuutiometriä. Tästä valtaosa, yli 67 miljoonaa m³ käytettiin metsäteollisuudessa. Toimialoista merkittävin raakapuun käyttäjä on selluntuotanto ja seuraavaksi eniten puuta käyttää sahateollisuus. Metsäteollisuuden käyttämästä raakapuusta suurin osa on kotimaista. (mmm.fi, 2017)

Suomen mittakaavassa metsäteollisuus on maltillinen vedenkäyttäjä. Massan- ja paperinvalmistuksen osuus on reilut 6 % vedenotosta Suomessa. Puutuoteteollisuus vastaa alle 1 % osuudesta. Paperin valmistuksessa tarvitaan paljon vettä. Vettä ei kuitenkaan prosessissa juurikaan kulu, vaan se palautetaan takaisin järviin ja jokiin puhdistuksen jälkeen. Vesi puhdistetaan useimmiten biologisilla puhdistamoilla, jotka poistavat noin 98 % kuormituksesta. (Metsäteollisuus, 2017) Metsäteollisuus on onnistunut erinoimaisesti vesiensuojelussa, alla olevassa kuvassa (Kuva 1) on kaaviokuva tuotannon ja jätevesikuormituksen kehityksestä. Kuten kuvasta 1 nähdään, 70-luvulta lähtien sellun ja paperin tuotannon kasvaessa, ovat kiintoainepäästöt sekä BOD kuormitus lähteneet laskuun. Tänäpäivänä kyseisten päästöjen kuormitukset verrattuna tuotannon määrään ovat hyvin pieniä.

Vedenkäyttöä metsäteollisuudessa on tehostettu viimeisten vuosikymmenten aikana. Vettä säästetään kierrättämällä sitä prosessin puhtaammista osista käyttökohteisiin, joissa veden laatuvaatimukset ovat alhaisemmat. Sama vesilitra kiertää tehtaalla jopa 15 kertaa. Metsäteollisuus on vähentänyt veden käyttöä murto-osaan kuluneiden vuosikymmenien aikana. Kun 70-luvulla sellutonnin valmistukseen tarvittiin 250 m³ vettä, käytetään nykyään 5-50 m³. (Metsäteollisuus, 2017)

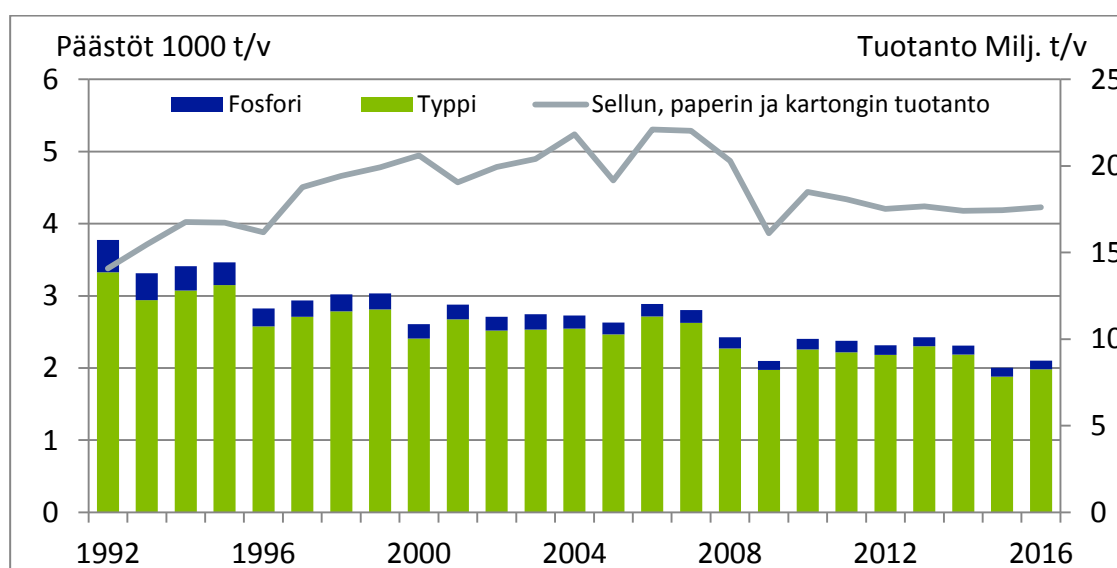


Kuva 1. Suomen massa- ja paperiteollisuuden tuotanto ja jätevesikuormitus. (Metsäteollisuus, 2017)

Metsäteollisuudessa käytetään paljon kemikaaleja, noin yli miljardin euron arvosta, mutta Suomessa siirrytään jatkuvasti ympäristölle harmittomimpiin kemikaaleihin. Näistä kemikaaleista noin 75 % on vaarattomia luonnonaineita. Metsäteollisuudesta syntyy myös useita tuhansia tonneja päästöjä vesistöihin ja ilmaan. Vaikka tuotannon määrä on pysynyt viime vuosina samana, on metsäteollisuuden päästöjä ympäristöön vähennetty jatkuvasti. Vaikka päästöt ympäristöön ovat vähentyneet, niitä syntyy edelleen suuria määriä ja uusia teknologioita niiden hyödyntämiseen kehitetään jatkuvasti. (Metsäteollisuus, 2017)

2.1 Metsäteollisuuden jäteveden koostumus

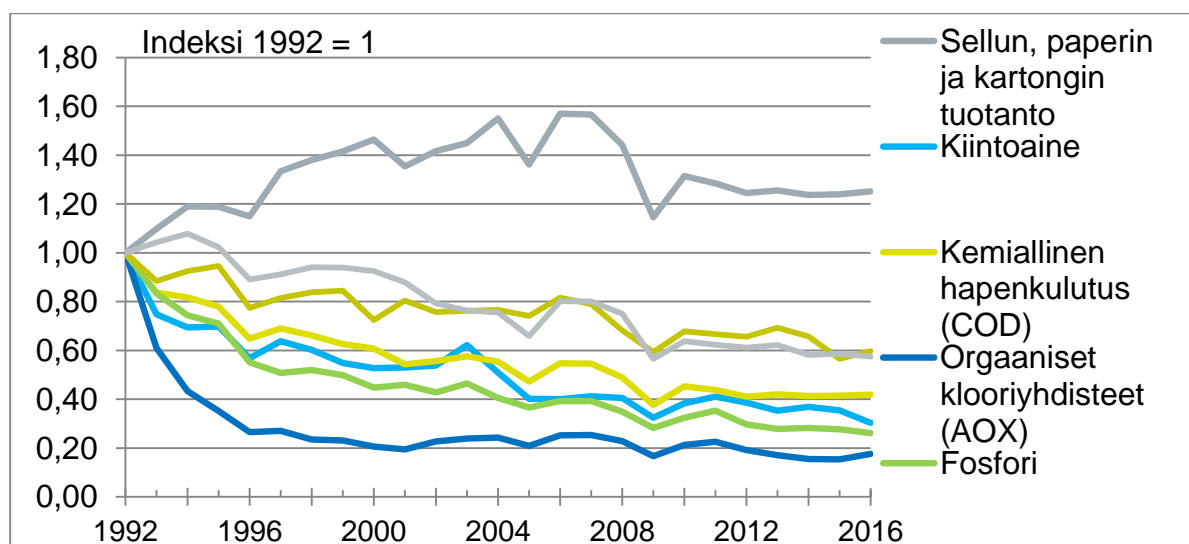
Metsäteollisuudessa tuotantoprosessit kuormittavat vesistöjä ravinnepäästöillä, kuiduilla, sekä happea kuluttavilla orgaanisilla aineilla kuten hartsihappoilla ja rasvahappoilla, jotka ovat ilman käsitteilyä myrkyllisiä veden eliöstölle. Jotta metsäteollisuuden jätevesien myrkylliset tekijät saadaan poistettua, on jätevesien puhdistamisen oltava tehokasta. Alla olevissa kuvissa on esitettyä massa- ja paperiteollisuuden ravinnepäästöt vesistöihin.



Kuva 2. Suomen massa- ja paperiteollisuuden ravinnepäästöt vesistöihin. (Metsäteollisuus, 2017)

Yllä olevassa kuvasta (Kuva 2) käy ilmi, että sellun, paperin ja kartongin tuotannossa typipäästöt ovat laskeneet 90-luvun alun noin 3000 tonnia vuodessa, tämän päivän noin 2000 tonnia vuodessa määrään.

Myös kiintoaine, COD, AOX ja fosfori päästöt ovat olleet selkeässä laskussa 90-luvulta lähtien, vaikka tuotantomäärät ovat vuosien saatossa kasvaneet. (Kuva 3)



Kuva 3. Massa- ja paperiteollisuuden päästöt vesistöihin. (Metsäteollisuus, 2017)

2.2 Kohdelaitos

Tämän opinnäytetyön jätevesinäytteet on saatu Savonian METVI – Metsäteollisuuden jätevesien energiatehokas esikäsittely – hankkeen kautta. Stora Enso Varkauden tehdas on yhtenä kohdelaitoksena hankkeessa. METVI-hankkeen tavoitteena on tehostaa ja tiivistää sellu- ja paperitehtaitten jätevesien käsittelyprosessia siten, että jäteveden sisältämää orgaanista kuormitusta saadaan vähennettyä entistä kustannustehokkaammin ja samalla parantaen prosessin energiahyötysuhdetta merkittävästi. (metvi.savonia.fi, 2017)

Stora Enso Oyj on johtava maailmanlaajuinen uusiutuvien pakkaus-, biomateriaali-, puu- ja paperiratkaisujen tuottaja. Stora Enso Oyj:n Varkauden tehtaalla valmistetaan pakkauskartonkia. Sellutehtaan lisäksi Varkauden tehtaaseen kuuluvat pakkaus-kartonkilaitos, saha ja viilupuun tuotantolinja. Sellutehdas tuottaa vuosittain vuosittain 310 000 tonnia valkaisematonta sellua paikallisesta kuusesta ja männystä. (storaenso.com, 2017)

Stora Enso investoi Varkauden tehtaaseen vuonna 2015 noin 150 miljoonaa euroa. Hienopaperikone muunnettiin kraftlineria valmistavaksi kartonkikoneeksi. Uusiokuidun valmistus aloitettiin uudelleen ja tuotannossa siirryttiin kokonaan havusellun käyttöön. Tuotantokapasiteettia sellutehtaalla ja paperikoneella nostettiin n. 30 %. Lisäksi kokonaan uusi LVL-viilupuun tuotantolinja käynnistettiin keuhalla 2016. Stora Enso Varkauden tehdas käyttää vuosittain noin 2 miljoonaa kuutiota puuta. Tehdas työllistää 400 työntekijää. (Pakarinen, 2011)

Varkauden tehtaan vuosittainen tuotantokapasiteetti:

- Havusellu 310 000 t
- Kartonki 390 000 t
- LVI-tehtaan viilupuut 100 000 m³
- Kuusisahatavaraa 120 000 m³

2.3 Kohdelaitoksen jätevedenpuhdistus

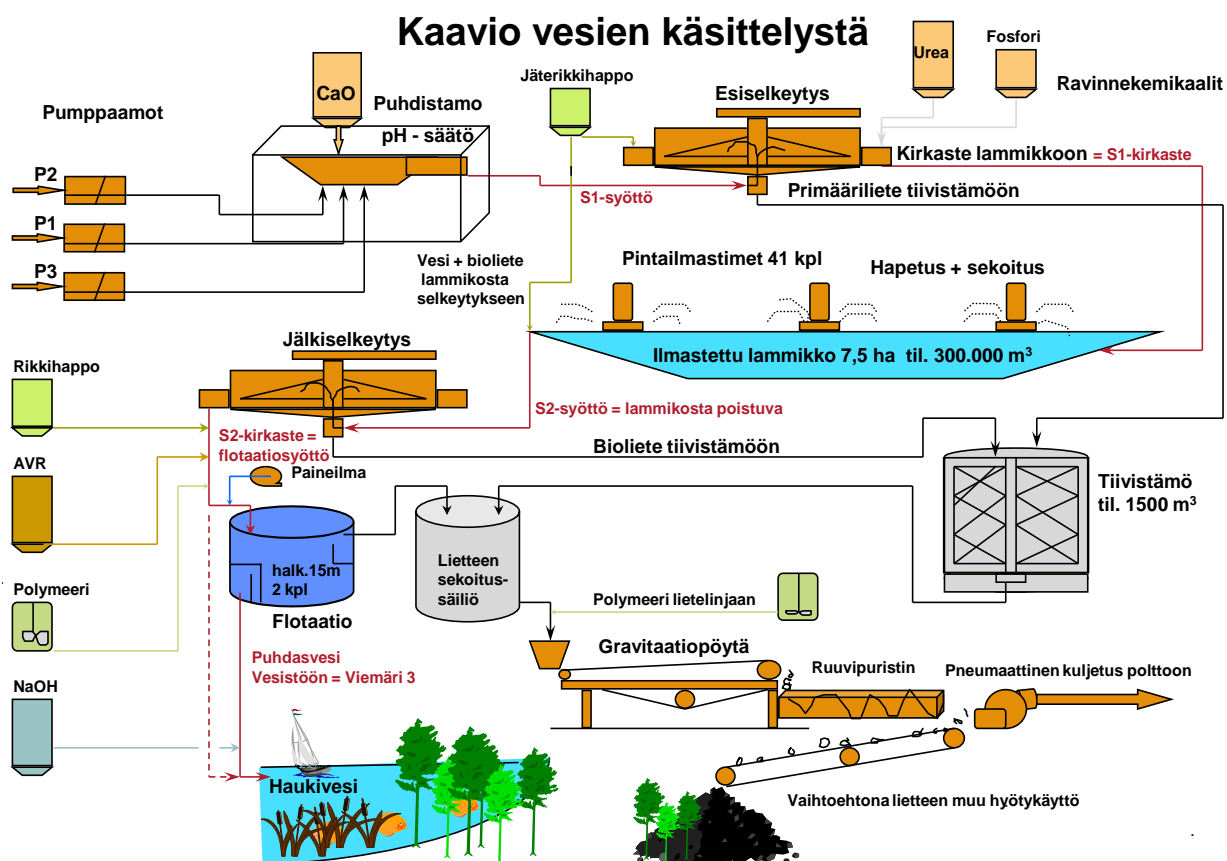
Varkauden Stora Enson tehtaan jätevedet puhdistetaan biologisella puhdistamolla mekaanisesti ja biologisesti sekä tarvittaessa kemiallisesti. Kuvassa 4 on kaavio tehtaan jätevedenpuhdistusprosessista.

Mekaanisesti vettä puhdistetaan selkeyttimissä, esiselkeyttimessä vedestä poistetaan siinä olevaa helposti laskeutuvaa kiintoainetta esim. puukuitua, täyteaineita, lipeäsakkoja, kuorta ja purua yms. Jälkiselkeyttimessä poistetaan lammikosta poistuvaa kuollutta biomassaa (bioliete). Ennen selkeyttämistä puhdistettavan veden pH säädetään sopivaksi poltetun kalkin (CaO) tai sellutehtaalla syntyvän jätehapon avulla. (Pakarinen 2011, 1.)

Kemiallista saostusta kaksilinjaisella flotaatilaitoksella käytetään silloin, jos altaan puhdistustehokkuus ei ole riittävän hyvä fosforin ja orgaanisen aineen poistoon. Puhdistustehokkuutta heikentävät esimerkiksi sellutehtaan prosessihäiriöt, jotka kasvattavat puhdistamolle tulevia jätevesipäästöjä ja talviaika, jolloin lämpötilan lasku heikentää mikrobien toimintaa altaassa. (Pakarinen 2011, 1.)

Biologinen puhdistus tapahtuu puhdistamon altaissa elävien, luonnosta peräisin olevien pieneliöiden eli mikrobien avulla. Nämä pieneliöt käyttävät ravinnokseen vedessä olevaa orgaanista ainesta, jonka ne muuttavat vedeksi, hiilidioksidiksi ja lietteeksi. Puhdistus tapahtuu hevosenkengän mallisessa ilmastusaltaassa, joka on 7,5 ha rakennettu allas. Altaan tilavuus on 300 000 m³ ja viipymä altaassa on noin 4 - 5 vuorokautta. Mikrobit tarvitsevat happea ja ravinteita toimiakseen tehokkaasti. Happea lisätään altaisiin pintailmaisimilla, jotta varmistetaan mikrobien riittävä hapen saanti. Ilmastusaltaassa pintailmastimia on 35 kappaletta. (Pakarinen 2011, 2.)

Ilmastusaltaasta vesi johdetaan jälkiselkeyttimeen, jossa veden sisältämä kiintoaine (kuollut biomass) laskeutuu selkeyttimen pohjalle. Esi- ja jälkiselkeyttimiltä tuleva liete pumpataan tiivistämön kautta ruuvipuristimelle, jossa se puristetaan niin kuivaksi, että sitä voidaan hyötykäyttää voimalaitoksessa energiana. Stora Enson tehtaan puhdistettu vesi lasketaan Haukiveteen. Veden määrää ja laatua mitataan jatkuvasti. Tärkeimmät määritykset, joilla seurataan puhdistamon toimintaa ja veden laatua ovat: fosfori, typpi, kiintoaine, sekä kemiallinen (COD) ja biologinen hapenkulutus (BOD). (Pakarinen 2011, 1 - 3.)



Kuva 4. Kaavio Varkauden Stora Enson tehtaan jäteveden puhdistusprosessista. (Pakarinen, 2011)

2.4 Lainsäädäntö ja valtioneuvostonasetukset

Teollisuuden vesistökuormitusta rajoitetaan ympäristö- ja vesiluvissa. Jätevedenpuhdistukselle on myös asetettu rajoitteita EU:n direktiiveissä sekä kansallisessa lainsäädännössä. Jätevedenpuhdistamot ovat veloitettuja täyttämään puhdistamokohtaisissa ympäristöluissa asetetut päästörajat ja muut määräykset, joiden toteutumista Suomessa valvoo ELY-keskus.

Suomi jakaantuu kahdeksaan eri vesienhoitoalueeseen: Vuoksi, Kymijoki-Suomenlahti & Kymmene, Kokemäenjoki-Saaristomeri-Selkämeri, Oulujoki-Iijoki, Kemijoki, Torniojoki, Teno-Näätämöjoki-Paatsjoki ja Ahvenanmaa, joka vastaa itsenäisesti vesienhoidon suunnittelusta. Jokainen vesiehoitoalue laatii vesienhoitosuunnitelman omalle toiminta-alueelleen. Vesienhoitosuunnitelma sisältää myös toimenpidesuunnitelman, joka laaditaan vesienhoidon ympäristötavoitteiden saavuttamiseksi, ottaen huomioon alueen vesistöjen ominaispiirteet sekä ihmisen aiheuttamat vaikutukset vesiin. Vesienhoitosuunnitelma kattaa toimet seuraavalle viidelle vuodelle. (Ympäristö.fi, 2014)

Vesienhuollon tehostamiseksi ja vesien hyvän tilan saavuttamiseksi on tehty useita valtakunnallisia ja alueellisia ohjelmia ja strategioita. Valtioneuvosto on asettanut mm. vuonna 2006 tavoitteen, jossa pinta- ja pohjavesien hyvä tila tuli saavuttaa jokaisella vesienhoitoalueella vuoteen 2015 mennessä. (YM.fi, 2017)

Kansallisessa lainsäädännössä noudatetaan EU: n säätämää vesipolitiikan puitedirektiiviä (VPD) 2000/60/EY. Tämä puitedirektiivi antaa ohjeita vesiensuojelutoiminnana suunnitelulle. Se antaa myös jäsenmailleen mm. veloitteen teollisuuden vesistö päästöjen hillitsemiseksi. Kansallisessa lainsäädännössä vesipuitedirektiiviä alettiin laittaa täytäntöön lailla vesienhoidon järjestämisestä. (eurlex.eu, 2017)

Vuonna 2004 on astunut voimaan laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä (30.12.2004/1299). Tässä laissa säädetään mm. viranomaistehtävät vesienhoidolle (§4) sekä vaatimuksen vesienhoitosuunnitelman (§11) sekä toimenpidesuunnitelman (§12) sisällölle. (finlex.fi, 2017)

3 JÄTEVEDEN BIOLOGINEN HAPENKULUTUS

Biologisen hapenkulutuksen määitykset otettiin ensikertaa käyttöön vuonna 1908 Iso-Britanniassa (BOD test History and Description, 2015). Biologinen hapenkulutus kertoo happimäärän, jonka mikrobit kuluttavat hajottaessaan orgaanista ainetta hapellisissa eli aerobeissa oloissa. Hapen kuluminen aiheutuu siitä, kun bakteerit käyttävät vedessä olevaa orgaanista (eloperäistä) ainetta energianlähteenään, jolloin kuluu happea ja syntyy hiilidioksidia. BOD-arvo ilmoitetaan yleensä muodossa mg/l. Biologinen hapenkulutus on globaalisti yksi yleisimmin käytetyistä kriteereistä arvioitaessa veden laatua. Se antaa tietoja veden biologisen kuormituksen helposti hajoavasta osasta. Menetelmä vie kuitenkin useita päiviä ja tulokset voivat vaihdella suuresti laboratorion mukaan. Biologista hapenkulutusta mitataan kansainvälisesti viiden päivän jaksoissa (BOD_5), mutta Suomessa on käyttöön vakiintunut seitsemän päivän mittainen mittausjakso (BOD_7).

Korkea biologinen hapenkulutus voi aiheuttaa viemäriverkostossa räjähdysvaarallisen metaanin muodostumista, hajuhaittoja tai korroosion lisääntymistä anaerobisen tilan muodostumisen myötä. (Lindberg, 2011)

3.1 Vaatimukset ja raja-arvot teollisuudelle

Teollisuusjätevesille ei ole Suomessa asetettu valtakunnallisia raja-arvoja. Viemärointi ja puhdistusprosessit ovat erilaisia, myös teollisuus- ja yhdyskuntajätevesien laatu vaihtelee merkittävästi alueittain. Myös teollisuusalat vaihtelevat eri puolella Suomea, ja jokaisella alalla on omat erityispiirteensä. (Lindberg, 2011)

Orgaanisen kuorman määrää jätevesissä voidaan rajoittaa asettamalla raja-arvot kiintoaineelle. Viemäriin johdettavien jätevesien raja-arvoina on yleensä käytetty 250 - 800 mg/l. (Lindberg, 2011 s. 32)

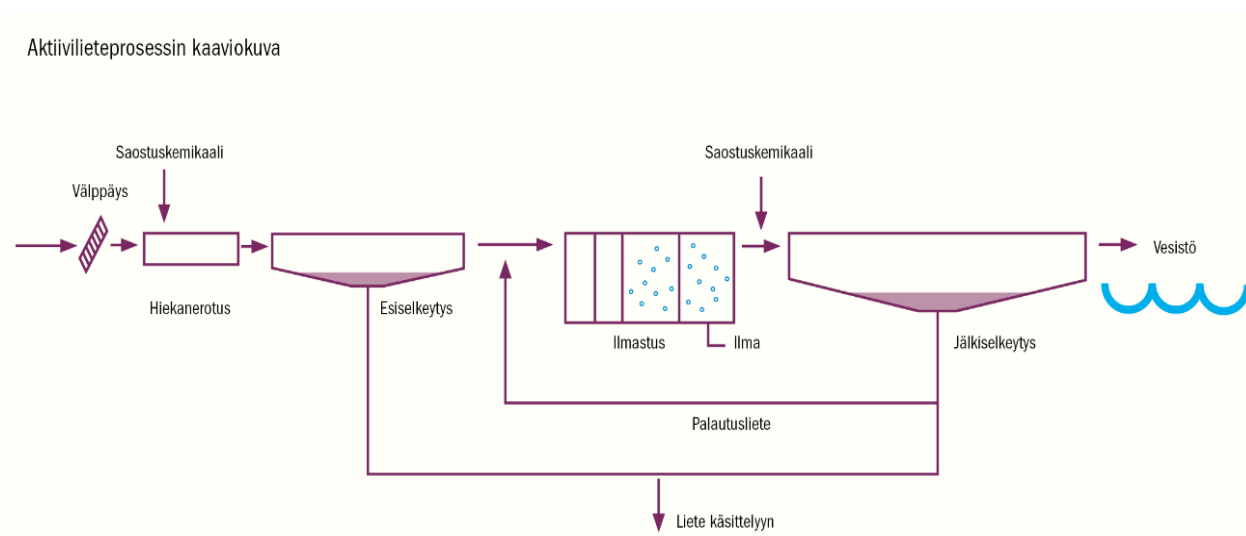
3.2 Vaikutukset vesistöihin

Kun vesistöihin joutuu orgaanista eli eloperäisiä aineita, vesistössä olevat pieneliöt alkavat hajottaa sitä. Biologinen hapenkulutus tarkoittaa tässä prosessissa kuluvan hapen määrää. Hapenkulutus on merkittävä seikka erityisesti talvisin, jolloin eliöt voivat kuluttaa kaiken vedessä olevan hapen aiheuttaen happikadon vesistöön. Vedessä oleva liukoinen happi on elintärkeä yhdiste happea hengittäville eliöille. Alentunut happipitoisuus vaikeuttaa eliöiden selviytymistä. Vedessä on merkittävä happivajaus, kun happipitoisuus on alle 5 mg/l. (Metsäyhdistys, 2017)

3.3 Puhdistusmenetelmät

Jotta jätevedet saadaan puhdistettua mahdollisimman hyvin, on maassamme useita jätevedenpuhdistamoja. Puhdistuksen pääasiallisena tavoitteena on poistaa vedestä kiintoaines, hapenkulutusta aiheuttava orgaaninen aines, ravinteet (typpi ja fosfori), rasvat ja öljyt, patogeenit, myrkyt, radioaktiiviset aineet ja puhdistusaineet. (Kabata, 2017)

Tällä hetkellä Suomessa on noin 500 yhdyskuntien jätevedenpuhdistamoja. Yli 10 000 asukasta palvelevia puhdistamoita on noin 90 kappaletta. Useimmilla puhdistamoilla Suomessa on käytössä mekaanis-biologis-kemiallinen prosessi (kuva 5). Tapahtumasarjassa kiinteässä muodossa olevat aineet erotellaan mekaanisesti välppäyksessä. Fosfori saostetaan kemiallisesti ja se poistuu hiekanerotuksessa. Esiselkeyttimen pohjalle laskeutuu jätevedestä erottuva kiintoaine. Orgaaninen aines sekä typpi poistetaan biologisesti. Ilmastusaltaassa jäteveteen pumpataan ilmaa, ja vedessä oleva bakteerimassa käyttää ravintonaan jäteveden orgaanista-ainesta. Prosessin lopussa bakteerimassa eli liete erotellaan puhtaasta vedestä. Useimmiten tämä toteutetaan painovoiman avulla jälkiselkeyttimessä. Jälkiselkeyttimen yläosasta puhdistettu vesi johdetaan purkuputkea pitkin vesistöön. (vvy.fi, 2017)



Kuva 5. Kaavio aktiivilieteprosessin toiminnasta. (vvy.fi, 2017)

Yhdyskuntajätevesien puhdistuksesta säädetään laissa ja asetuksissa. Jokaisella yli 100 asukkaan jätevedenpuhdistamolla on ympäristölupa, jossa käsittelyvaatimukset on tapauskohtaisesti asetettu paikallisten olosuhteiden perusteella. Puhdistamoiden toimintaa, puhdistustulosta sekä purkuvesistön tilaa tarkkaillaan säännöllisesti ja niistä raportoidaan viranomaisille. Kaikkien puhdistamoiden tulokset löytyvät ympäristöhallinnon verkkosivuilta. (vvy.fi, 2017)

4 MÄÄRITYSMENETELMÄT JA NIIDEN VALINTA

Biologisen hapenkulutuksen määrittämiä tehdään pääasiassa kahdella eri menetelmällä: manometrisellä menetelmällä sekä liuenneen hapen määrittämenetelmällä (jodometrinen tai elektrokemiallinen menetelmä). Kansainvälisenä määrittäsaikana käytetään viiden päivän mittausjaksoa, mutta Suomessa on käyttöön vakiintunut seitsemän päivän mittausjakso.

Tämä työn määrittämenetelmiksi valittiin molemmat menetelmät. Tarkoitus on testata opetuskäytössä olevaa manometristä menetelmää, sekä uutta käyttöön otettavaa elektrokemiallista menetelmää teollisuuden jätevesille.

4.1 Manometrisen menetelmän toimintaperiaate

Manometrinen Oxitop® -menetelmä perustuu respiometriseen menetelmään. Manometrisessä menetelmässä näyte pidetään suljetussa pullossa, jonka korkkiin on asennettu paineanturi (kuva 6). Näytettä säilytetään +20 °C lämpötilassa lämpökaapissa, seitsemän päivän ajan. Näytepullossa kuluu happea ja vapautuu hiilidioksidia. Kaasun kokonaismäärä ja siten paine vähenevät, koska hiilidioksidia imeytyy näyteveeseen. Näytepullon korkin anturitekniikka laskee painehäviön ja siitä edelleen kulutetun hapen määrän. Elektrokemiallisesta menetelmästä poiketen, manometrisessä menetelmässä mittautulokset eivät rajoitu aloitus- ja lopetushetkeen, vaan mittautuloksia saadaan seitsemän päivän määrittäksen aikana 28 minuutin välein.

Manometrisen menetelmän edut verrattuna elektrokemialliseen menetelmään ovat menetelmän yksinkertaisuus, näytteitä ei yleensä tarvitse laimentaa, ja tulokset ovat helposti luettavissa painekorkeista.

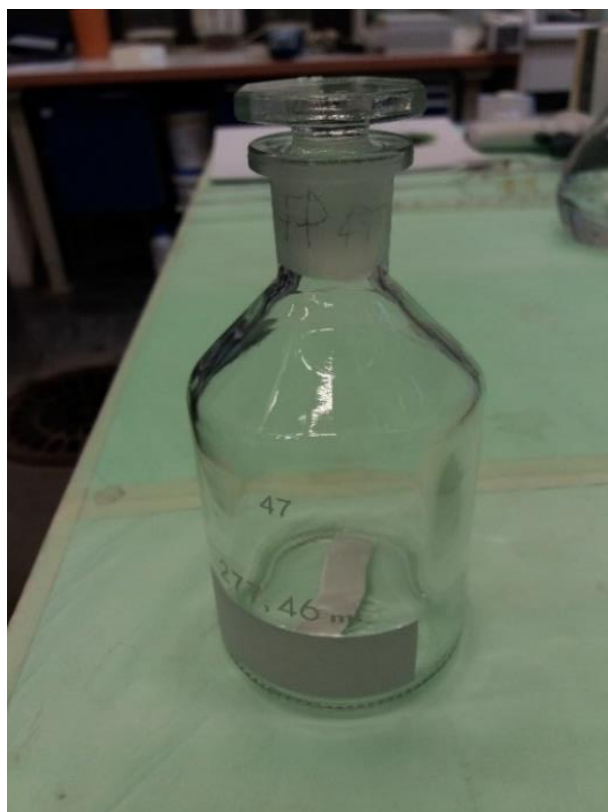


Kuva 6. Oxitop®-järjestelmän pullot ja painekorkit. (Husso, 2017).

Tämän opinnäytetyön manometriset mittaukset suoritetaan Oxitop®-järjestelmää käyttäen. Oxitop®-järjestelmä kehitettiin heikosti kontaminoituneiden jätevesinäytteiden BOD-mittauksiin. Toiminta perustuu NaOH:n vaikutuksesta näytepullossa tapahtuvan happipaineen alenemisen ja hiilidioksidiabsorbaation mittaamiseen (vwr.fi, 2017).

4.2 Elektrokemiallisen menetelmän toimintaperiaate

Elektrokemiallinen menetelmä perustuu standardiin SFS-EN 1899-1 (1998). Elektrokemiallisessa BOD-määrittäyksessä näytteet sijoitetaan hioksellisiin inkubointipulloihin. Pullossa esiintyvä happi on liuenneena nesteessä. Kuluneen hapen määrä lasketaan suoraan mittaamalla happipitoisuus määrittäyksen aloitushetkellä sekä lopetushetkellä. Tässä opinnäytetyössä happipitoisuuden mittaamiseen käytetään WTW FDO 925 (Kuva 8) happianturia. Happianturi asetetaan suppilon (Kuva 9) avulla inkubointipulloon (kuva 7), jonka jälkeen happipitoisuus luetaan lukuyksikön näytöltä.



Kuva 7. 250 ml BOD hiospullo. (Husso, 2017).



Kuva 8. WTW FDO 925 happianturi. (Husso, 2017).



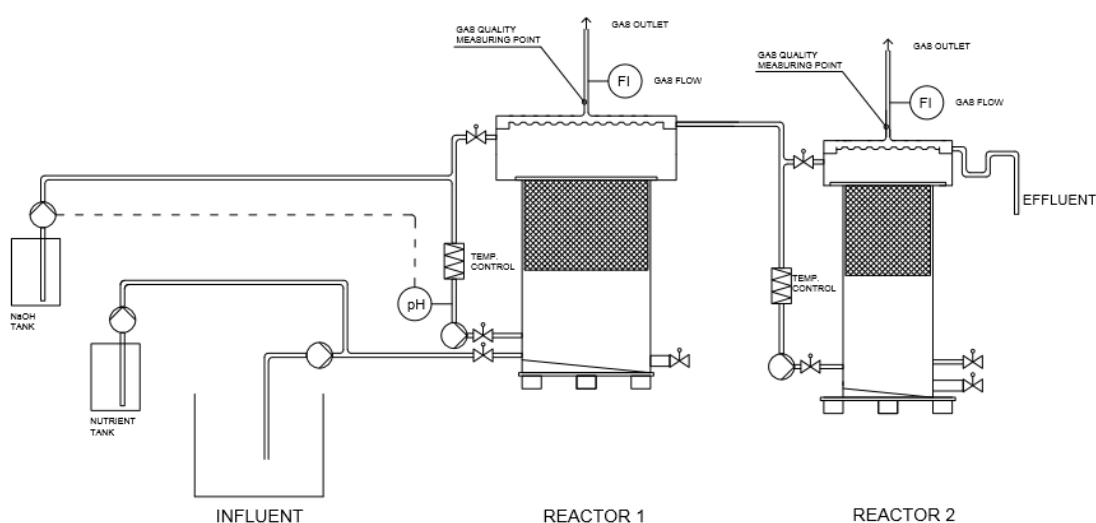
Kuva 9. Inkubointipullo, WTW FDO 925 happianturi ja suppilo. (Husso, 2017)

5 KOEJÄRJESTELYT

5.1 Pilot-laitteiston biokaasureaktori

Stora Enson Varkauden tehtaalla on käytössä Savonia amk:n jätevesilaitteisto, joka perustuu UASB-teknologiaan (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). UASB-teknologia edustaa anaerobiseen mädätysprosessiin perustuvaa jätevesien käsittelymenetelmää. Jätevesiprosessin toimintaa tehostetaan kehittämällä prosessiin tulevan veden esikäsittelyä soveltaen siihen anaerobista jätevesiprosessia orgaanisen kuormituksen vähentämiseen. Samanaikaisesti laitteistolla saadaan tuotettua biometaanua jäteveden sisältämien orgaanisten yhdisteiden hajotessa anaerobisissa olosuhteissa mikrobiologisesti. Orgaanisen kuormituksen vähentäminen UASB-teknologian avulla vähentää myös lähtökohtaisesti jätevesiprosessista muodostuvan lietteen syntymääriä, ja vähentää samalla lietteen jälkikäsittelyn tarvetta. UASB-teknologiaa hyödynnetään laajasti esikäsittelymenetelmänä, ennen aerobista käsittelyä, monenlaisille teollisuuden ja kunnan jätevesille. (Torvinen, 2016)

UASB-reaktori (Kuva 10) koostuu kahdesta osasta, joko lieriömäisestä tai suorakulmaisesta kolonnista ja kolmivaiheisesta kaasu-neste-kiinteä – erottimesta. Aluksi reaktoriin syötetään bakteerisiirros joka on rakenteeltaan anaerobista, rakeista, hiutalemaista ja aktivoitua lietettä eli ympppiä, joka on anaerobisen mädätysprosessin läpikäynyttä mädätettä. Liette syötetään pumpun avulla reaktoriin sen ala-osasta (influent). Sopivissa olosuhteissa kevyet ja hajonneet partikkelit peseytyvät pois lietteestä, kun samalla raskaammat ainesosat säilyvät entisellään. Tällöin minimoiden hienoksi hajonneen lietteen kasvua muodostetaan esilietteessä samaan aikaan hiutaleita eli flokkeja, jotka koostuvat reaktiokyvyttömistä orgaanisista ja epäorgaanisista aineista sekä pienistä mikrobikokonaisuuksista. (Torvinen, 2016)



Kuva 10. Periaatekuva UASB-reaktorista. Kuvan kohdasta influent syötetään tuleva jätevesi pilottiin, jossa se kulkee reaktoreiden 1 ja 2 läpi. Lähtevä jätevesi poistuu reaktorista 2 (effluent). (Liite 1.)

5.2 Analyysimenetelmien testausmateriaali

Tutkittavina jätevesinä molemmissa analyyseissä käytetään Varkauden Stora Enson tehtaan jätevetä, jota käsitellään jo aiemmin mainitussa pilot-laitteistossa anaerobisesti. Analyysijä tehdään influentista (prosessiin tuleva jätevesi) sekä effluentista (prosessista lähtevä jätevesi). Plot-laittossa käsiteltiin RCF-sameasuodosjätevettä (kierrätyskuitulaitoksen jätevesi, Recycled Fiber plant waste water) tämän opinnäytetyön aloitusvaiheessa. Koeajoon tuli 8.9.2017 alkaen mukaan kuorimonjätevesi 20 %:n virtaamana influenttiin.

Tutkittavien jätevesien (RCF ja kuorimonjätevesi) koostumuksesta on tehty aikaisempia analyysijä vuonna 2016 Savonian toimesta Metvi-hankkeessa. Näiden tulosten perusteella jätevesi sisältää mm. kokonaisfosforia, kokonaistyppeä, ammoniumtyppeä, sekä pieniä määriä metalleja kuten alumiini, arseeni, boori, kadmium, kromi, kupari, lyijy, nikkeli, elohopea, ja rauta. Jätevesi sisältää myös pienissä määrissä kloridia, sulfaattia ja sulfiittia. (Janhunen, 2016)

5.3 Näytteiden käsittely

BOD-määrittelyyn käytettävää näytettä ei juurikaan esikäsitellä. Ennen näytteen siirtämistä mittapulloon, on se asetettava + 20 °C lämpötilaan. Jotta näyte saadaan oikeaan lämpötilaan, temperoidaan se lämpimässä vesihautteessa magneettisekoittajassa.

Jos näytettä täytyy laimentaa, on analysoitava näyte laimennettava eri määrillä laimennosvettä, jossa on runsaasti liuennutta happea ja joka sisältää aerobisten mikro-organismien siirrosta (ymppi). Laimennosvesi valmistetaan mittauksen aloittamista edeltävänä päivänä, ja se asetetaan lämpökaappiin ilmastumaan.

Näytteeseen lisätään lopuksi nitrifikaation estoainetta allyyliourealiuosta (ATU), jonka määrä on riippuvainen näytetilavuudesta.

5.3.1 Manometrinen menetelmä

Manometrisessa menetelmässä näytettä inkuboidaan Oxitop pulloissa, +20 °C lämpötilassa pimeässä lämpökaapissa 7 vuorokautta. Oxitop pullot laskevat pullossa tapahtuvan painehäviön ja edelleen kulutetun hapen määrän.

OxiTop®-mittalaite koostuu sekoitusaluslusta 12 näytepullolle, OxiTop® -lukuyksiköstä, jolla data kerätään sekä näytepulloista ja painekorkeista, kerätty data voidaan siirtää tietokoneeseen. Ensimmäin arvioidaan analysoitavien näytteiden biologisen hapenkulutuksen mahdollinen vaihteluväli ja valmistetaan mahdolliset laimennokset näytteestä. Työvaiheet suoritetaan seuraavasti:

1. Annostellaan näytettä pulloon alla olevan mitta-arvojen perusteella:

BOD-arvojen alue	Näytemäärä (ml)
40 mg/l	432 ml
80 mg/l	365 ml
200 mg/l	250 ml
400 mg/l	164 ml
800 mg/l	97 ml
2000 mg/l	43,5 ml
4000 mg/l	22,7 ml

2. Annetaan näytteen tasaantua huoneenlämpöiseksi tai asetetaan näyte vesihauteen avulla oikeaan lämpötilaan (+20 °C)
3. Kaadetaan OxiTop pulloon haluttu näytemäärä ja asetetaan pulloon magneetti
4. Lisätään pullon tulppaan 2 kpl NaOH-raetta ja asetetaan tulppa pulloon
5. Kierretään painekorkki paikoilleen erittäin tiukalle.
6. Käynnistetään OxiTop® lukuyksikkö on/off painikkeesta. Valitaan "start sample" painamalla "run/enter"
7. Valitaan mitta-alue pullon täyttöasteen mukaan ja vahvistetaan valinta "Run/Enter" painikkeella.
8. Osoitetaan mittalaitteella pullon korkkia ja painetaan "Start"
9. Tämän jälkeen korkissa välähtää punainen valo
10. Pidetään mittalaite edelleen suunnattuna korkkiin ja painetaan "Run/Enter". Laite antaa äänimerkin, nostetaan se tällöin pois korkkia osoittamasta, näytölle tulee vahvistus näytteen käynnistyksestä.

Kun mittausjakso on päättynyt, luetaan data pulloista seuraavalla tavalla:

1. Käynnistetään OxiTop® lukuyksikkö
2. Painetaan "call up all data" ja osoitetaan lukuyksiköllä tarkasteltavaa pulloa
3. Pullossa välähtää punainen valo, kun data kyseisestä pullosta on luettu
4. Kun data on kerätty kaikista pulloista, voidaan mittalaite yhdistää tietokoneeseen ja siirtää data excel taulukkoon.

5.3.2 Elektrokemiallinen menetelmä

Elektrokemiallisessa menetelmässä näytettä inkuboidaan täydessä, ja tulpalla suljetussa hiospullossa, +20 °C lämpötilassa pimeässä lämpökaapissa 7 vuorokautta. Liuenneen hapen konsentraatio määritetään ennen inkubointia ja sen jälkeen, happianturilla. Kuluneen hapen määrä lasketaan litraa kohti näytettä.

Tässä menetelmässä on valmistettava siirostettu laimennosvesi, jolla näytteet laimennetaan. Laimennosvesi koostuu milliQ- vedestä, ympistä, sekä suolaliuoksista. Laimennosvettä varten valmistetaan seuraavat suolaliuokset: fosfaattipuskuriliuos, magnesiumsulfaattiheptahydraattiliuos, kalsiumkloridiliuo sekä rauta(III)kloridiheksahydraattiliuos. Kaikki käytetyt työliuokset valmistetaan standar-

din SFS-EN 1899-1 ohjeiden mukaisesti. Laimennosvesi valmistetaan mittauksen aloittamista edeltävänä päivänä, ja se asetetaan lämpökaappiin ilmastumaan. Laimennosveden liuenneen hapen konsentraation on oltava vähintään 8 mg/l ja ymppinä voidaan käyttää yhdyskuntajätevettä sisältävää järvivettä, jokivettä tai yhdyskuntajätevettä.

Näyte temperoidaan +20 °C lämpötilaan vesihauteessa. Haluttu tilavuus näytettä siirretään mittapulloon ja lisätään 1 ml ATU-liuosta 500 ml kohden. Mittapullot täytetään merkkiin asti siirrostetulla laimennusvedellä. Jos näytteen laimennuskerroin on suurempi kuin 100, on laimennos tehtävä kahdessa tai useammassa vaiheessa. Nollanäyte valmistetaan samalla tavalla kuin näyte itsessään, nollanäytteenä käytetään pelkkää laimennosvettä.

Näyte kaadetaan mittapullostas hiospulloon täyteen siten, että annetaan pullon ylivalua. Liuenneen hapen konsentraatio mitataan jokaisesta pullostas nollahetkellä, jonka jälkeen pullot suljetaan tulpalla siten, että niihin ei jää ilmakuplia. Pullot asetetaan ylös-alaisin temperoituun vesihauteeseen lämpökaappiin 5 vuorokaudeksi. Inkuboinnin jälkeen mitataan liuenneen hapen konsentraatio jokaisesta pullostas uudelleen.

BOD-tulokset lasketaan näytteille, jotka täyttävät seuraavan ehdon:

$$\frac{c_1}{3} \leq (c_1 - c_2) \leq \frac{2c_1}{3}$$

jossa

(1)

c_1 on näyteliuoksen liuenneen hapen konsentraatio nollahetkellä (mg/l),

c_2 on saman näyteliuoksen liuenneen hapen konsentraatio n vuorokauden kuluttua (mg/l).

Tulokset lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$BOD_n = \left[(c_1 - c_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t} * (c_3 - c_4) \right] * \frac{V_t}{V_e}$$

jossa

(2)

c_1 on näyteliuoksen liuenneen hapen konsentraatio nollahetkellä (mg/l),

c_2 on saman näyteliuoksen liuenneen hapen konsentraatio n vuorokauden kuluttua (mg/l),

c_3 on nollanäytteen liuenneen hapen konsentraatio nollahetkellä (mg/l),

c_4 on nollanäytteen liuenneen hapen konsentraatio n vuorokauden kuluttua (mg/l),

V_e on näyteliuoksen valmistukseen käytetyn näytteen tilavuus (ml)

V_t on näyteliuoksen kokonaistilavuus (ml).

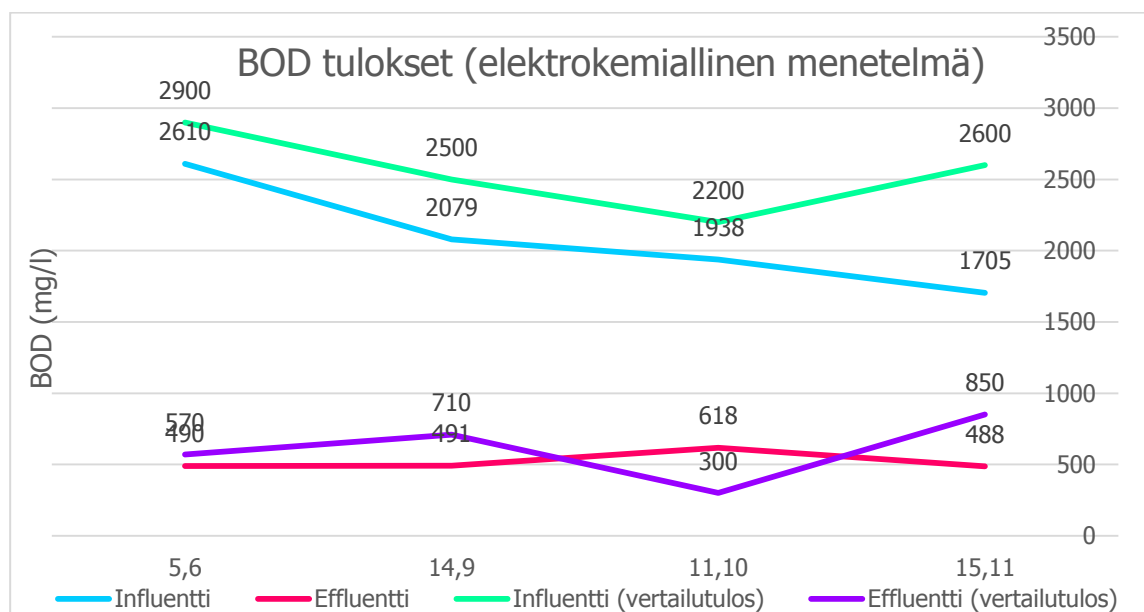
6 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

Biologisen hapenkulutuksen menetelmäkokeita suoritettiin opinnäytetyön aikana noin viiden kuukauden ajan. Näytteitä analysoitiin lähes jokaisella viikolla. Tulokset siirrettiin excel-taulukkoon, jossa niitä jatkokäsiteltiin.

Menetelmistä saatujen omien tulosten lisäksi, käytössä oli vertailutulokset, jotka ostettiin ulkopuoliselta palveluntarjoajalta, joka on FINAS:n akkreditoima testauslaboratorio. Näin pystyttiin todentamaan, ovatko menetelmillä saadut tulokset oikeita.

Manometrinen menetelmä saatiin toimintakuntoon, mutta se ei antanut oikeellisia tuloksia verrattuna vertailutuloksiin. Tällä menetelmällä suoritettiin seitsemän eri koesarjaa, joiden pitoisuustasot erosivat vertailutuloksista huomattavasti. Voidaan todeta, että käytetyt metsäteollisuuden jätevedet olivat todennäköisesti liian saastuneita, joten kyseinen menetelmä ei tässä tapauksessa toimi. Tämä johtunee siitä, että Oxitop®-laitteisto on suunniteltu toimimaan heikosti kontaminoituneiden jätevesinäytteiden BOD-mittauksiin.

Elektrokemiallinen menetelmä osoittautui toimivaksi tässä työssä käytetylle jätevedelle. Tällä menetelmällä suoritettiin 14 eri koesarjaa, joiden laimennuskertoimet vaihtelivat välillä 0–1250. Menetelmän kriittiseksi tekijäksi osoittautui tuloksien täytettävät ehdot ja niiden toteutuminen. Hyväksyttävän tuloksen on täytettävä sille asetettu ehto kappaleessa 5.3.2, sekä näytteen on tullut kuluttaa ja säilyttää tietty määrä happea analyysin aikana. Menetelmä antoi yhteneväisiä tuloksia ja voidaan sen todeta olevan sopiva metsäteollisuuden jätevesinäytteiden BOD-mittauksiin. Menetelmä on kuvattu menetelmäohjeena, joka jää tilaajan käyttöön.



Kuva 11. Ote elektrokemiallisen menetelmän tuloksista. (Husso, 2017)

Yllä olevassa kuvassa (Kuva 11) on esitetty elektrokemiallisen menetelmän onnistuneimmat tulokset. Parhaimmat tulokset on saatu influentti näytteillä, effluentti jäädessä kauemmas todellisesta tuloksesta. Näinä näytteenottopäivinä pilotissa prosessin tila on ollut vakaa.

Jokaiseen mitattavaan tulokseen liittyy mittausepävarmuus. Mittaustulokseen vaikuttaa aina useita tekijöitä, joita ei koskaan voi tuntea täysin tarkkaan. Näin ollen kaikki mittaustulokset sisältävät tietyn epävarmuuden, vaihteluvälin, joka kuvaa mittaustuloksen oletettua vaihtelua. (FINAS.FI, 2016)

Mittausepävarmuutta tarvitaan tulosten luotettavuuden arviointiin, tulosten vertailuun, vaatimustenmukaisuuden osoittamiseen, menetelmien keskinäiseen arviointiin ja jäljitettävyyden aikaansaamiseen. (FINAS.FI, 2016)

Molemmissa menetelmissä esiintyvät samat mittausepävarmuustekijät:

- Käytettyjen BOD-pullojen puhtaus
- Astioiden puhtaus
- Käytetyn milliQ-veden puhtaus
- Näytteen lämpötila
- Mittausvirhe
- Näytteen laatu (sisältääkö näyte metalleja tms, jotka mahdollisesti häiritsevät menetelmää)
- Mittalaitteiden ominaisuudet (happianturin mittaussyvyys, paineanturin mittausherkkyyys)

7 TULOSTEN HYÖDYNTÄMINEN

Opinnäytetyössä tehtyjen havaintojen ja kokeiden perusteella tehtiin BOD-määritysmenetelmän kehittämistä metsäteollisuuden jätevesille. Kehitystyön tuloksena syntyi menetelmä, joka on kuvattu tarkemmin menetelmäohjeena, joka jää työn tilaajan käyttöön. Menetelmäohje kattaa biologisen hapenkulutuksen määritysohjeen elektrokemiallisella menetelmällä (SFS-EN 1899-1).

Opinnäytetyön tuloksia voidaan hyödyntää ympäristötekniikan insinöörien opetuksessa, tutkimushankkeiden BOD-analyyseissä sekä mahdollisesti myytävinä analyysipalveluina Savonia-ammattikorkeakoulun liiketoiminnassa.

LÄHTEET

FINAS 2016. Mittausepävarmuus. [verkkoaineisto]. Saatavissa:

<https://www.finas.fi/akkreditointi/jaljitettavyys/Sivut/Mittausepavarmuus.aspx>

FINLEX 2017. Laki vesienhoidon sekä merenhoidon järjestämisestä. [verkkoaineisto]. Saatavissa:

<http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2004/20041299#L3>

EUR-LEX 2017. Direktiivi 2000/60/EY – yhteisön vesipolitiikan puitteet. [verkkoaineisto]. Saatavissa:

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=LEGISSUM:l28002b>

HUSSO, Petra. 2017-11-23. [Digitaaliset kuvat]. Sijainti: Kuopio.

JANHUNEN, Maarit. 2016. Savonia ammattikorkeakoulu Oy. Stora enson vesien seurantatulokset.

Saatavissa: Tekijän tiedostot.

KABATA, Laura. 2017. Puhdistamot. [verkkoaineisto]. Saatavissa:

<https://jatevedenpuhdistus.wordpress.com/jatevedenpuhdistus/jatevedenpuhdistusmot/>

LINDBERG, Heli. 2011. Teollisuusjätevesiopas: asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin. Helsinki. Helsingin seudun ympäristöpalvelut.

MAA- JA METSÄTALOUSMINISTERIÖ 2017. Metsäteollisuus Suomessa. Helsinki. Maa- ja metsätalousministeriö. [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://mmm.fi/metsat/puun-kaytto/metsateollisuus-suomessa>

METSÄTEOLLISUUS 2017. Vesi on metsäteollisuudelle elintärkeää. [verkkoaineisto]. Saatavissa:

<https://www.metsateollisuus.fi/edunvalvonta/ymparisto-ja-vastuullisuus/tehtaiden-ymparistoasiat/vesi-metsateollisuudelle-elintarkeaa/>

METSÄYHDISTYS 2017. Biologinen hapenkulutus. [verkkoaineisto]. Saatavissa:

<https://www.smy.fi/sanasto/biologinen-hapenkulutus-biological-oxygen-demand/>

METVI 2017. [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://metvi.savonia.fi/index.php>

OJANEN, Pekka. 2008. Vesistökuormituksen kehitys ja metsäteollisuudelta vaadittavat vesiensuojelutoimenpiteet Kaakkois-Suomessa. Kaakkois-Suomen Ympäristökeskus. [verkkojulkaisu]. Saatavissa:

<http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/133972/KASra4%202008%20Vesist%c3%b6kuormituksen%20kehitys%20ja%20mets%c3%a4teollisuudelta%20vaadittavat%20vesiensuojelutoimenpiteet%20Kaakkois-Suomessa.pdf?sequence=2&isAllowed=y>

PAKARINEN, Tenho. 2017-11-13. Stora Enso Oy. [sähköpostiviesti]. Vastaanottaja: Petra Husso. Saatavissa: Tekijän sähköposti.

PAKARINEN, Tenho. 2011. Jätevesipuhdistamon toiminta. Stora Enso Oyj. Helsinki.

PETERMAIER 2015. BOD test History and Description. [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://www.petermaier.net/clean-water-act/bod-test-history-and-description-2/>

SAVONIA 2016-01-15. Metvi-hanke etenee kohti pilotointia. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2017-11-14.] Saatavissa: <https://blogi.savonia.fi/uuttaluomassa/2016/01/15/metvi-hanke-etenee-kohti-pilotointia/>

STORAENSO 2017 [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://www.storaenso.com/lang/finland/stora-enso-in-brief-site>

TORVINEN, Olli. 2016. Pilot-mittakaavan UASB-laitteiston testaus ja ylösajo Savon Sellun lauhdevedellä. Savonia-ammattikorkeakoulu. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. [viitattu 2017-11-27]. Saatavissa: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/110241/Torvinen_Olli.pdf?sequence=1&isAllowed=y

VVY 2017. Miten jätevesi puhdistetaan?. [verkkoaineisto]. Saatavissa: https://www.vvy.fi/vesihuolto_linkit_lainsaadanto/jatevedet/jatevesien_puhdistaminen/jatevedenpuhdistus

VWR 2017. [verkkoaineisto]. Saatavissa: <https://fi.vwr.com/store/product/581428/bod-mittaus-oxitop-is6-is12-is12-6>

YM 2017. Ohjelmat ja strategiat – vesiensuojelu. [verkkoaineisto]. Saatavissa: [http://www.ym.fi/fi-FI/Luonto/Pinta_ja_pohjavedet/Ohjelmat_ja_strategiat/Ohjelmat_ja_strategiat__vesiensuojelu\(3527\)](http://www.ym.fi/fi-FI/Luonto/Pinta_ja_pohjavedet/Ohjelmat_ja_strategiat/Ohjelmat_ja_strategiat__vesiensuojelu(3527))

YMÄRISTÖ 2017. Vesienhoito ELY-keskuksissa. [verkkoaineisto]. Saatavissa: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Vesienhoidon_suunnittelu_ja_yhteisty/Vesienhoito_ELYkeskuksissa

YMPÄRISTÖ 2014. Vesienhoitoalueet. [verkkoaineisto]. Saatavissa: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Vesienhoidon_suunnittelu_ja_yhteisty/Vesienhoitoalueet

LIITTEET

Liite 1. Periaatekuva UASB-reaktorista.

